

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005 年 7 月 14 日 (14.07.2005)

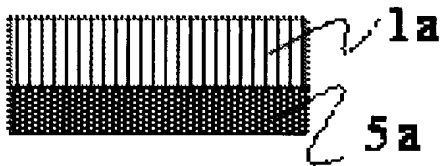
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/064714 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/48, 4/58, 4/02, 10/40, 4/64, C23C 24/08 (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号 第 1 6 興和ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019336 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2004 年 12 月 24 日 (24.12.2004) (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2003-434001  
2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮地 麻里子 (MIYACHI, Mariko) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 山本 博規 (YAMAMOTO, Hironori) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY, NEGATIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY AND SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: 二次電池用負極材料、二次電池用負極およびそれを用いた二次電池



(57) Abstract: Disclosed is a negative electrode material for secondary batteries which enables to form a secondary battery having a high initial charge/discharge efficiency, a high energy density and good cycle characteristics. Also disclosed are a negative electrode for secondary batteries and a secondary battery using such a negative electrode. The negative electrode material for secondary batteries is characterized by containing an Si oxide and at least one noble metal. Preferably, the negative electrode material for secondary batteries may further contain a lithium metal. The negative electrode material for secondary batteries may contain a lithium silicate and at least one noble metal. A negative electrode containing such a negative

electrode material for secondary batteries comprises an active material layer having a film-like structure or an active material layer composed of particles.

(57) 要約: 本発明は、初回充放電効率が高く、エネルギー密度が高くかつサイクル特性の良い二次電池を形成するための二次電池用負極材料、二次電池用負極及びそれを用いた二次電池を提供することを目的とする。本発明の二次電池用負極材料は、Si 酸化物と少なくとも一種の貴金属とを含有することを特徴とする。さらに、本発明の二次電池用負極材料は、リチウム金属を含むことが好ましい。また、本発明の二次電池用負極材料は、リチウム珪酸塩と少なくとも一種の貴金属とを含有してもよい。本発明の二次電池用負極材料を含む負極は、膜状構造の活物質層、または粒子で構成された活物質層を有する。このような負極材料を用いて、本発明では、初回充放電効率が高く、エネルギー密度が高くかつサイクル特性の良い二次電池を形成するための二次電池用負極材料、二次電池用負極及びそれを用いた二次電池を提供できる。

WO 2005/064714 A1

## 明 細 書

### 二次電池用負極材料、二次電池用負極およびそれを用いた二次電池 技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用負極材料、二次電池用負極およびそれを構成要素とする二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] 携帯電話やノートパソコン等のモバイル端末の普及により、その電力源となる二次電池の役割が重要視されている。これらの二次電池には小型・軽量でかつ高容量であり、充放電を繰り返しても、劣化しにくい性能が求められる。

[0003] これらの二次電池の負極には、高エネルギー密度でかつ軽量という観点から金属リチウムを用いられることもあるが、この場合充放電サイクルの進行にともない、充電時にリチウム表面に針状結晶(デンドライト)が析出し、この結晶がセパレータを貫通し、内部短絡を起こし、電池の寿命が短くなるという問題点があった。これに対し、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な黒鉛やハードカーボン等の炭素材料を負極として用いた場合、充放電サイクルを良好に繰り返すことができるが、黒鉛材料は金属リチウム、リチウム合金と比較しその容量は小さく、初回充放電における不可逆容量が大きく充放電効率が低いためエネルギー密度が小さくなるという課題があった。

[0004] エネルギー密度を高める材料として、最近、Siを負極活物質として用いることが検討されている。このような負極材料を用いることによって、高容量の負極が得られるとされている。この種のSiを用いた負極は、単位体積当りのリチウムイオンの吸蔵放出量が多く、高容量であるものの、リチウムイオンが吸蔵放出される際に電極活物質自体が膨脹収縮するために微粉化が進行し、初回充放電における不可逆容量が大きく、また充放電サイクル寿命が短いという問題点があった。

[0005] 負極の微粉化を防ぐ対策として、Si酸化物を活物質として用いる方法が報告されている(特許文献1)。上記報告において、Si酸化物を活物質として用いることにより活物質単位質量あたりの体積膨脹収縮を減らすことができるためサイクル特性の向上が確認されたが、酸化物の導電性が低いため、集電性が低下し、不可逆容量が大き

いという問題点を有していた。

特許文献1:特許第2997741号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、集電性を向上させ、初回充放電での充放電効率が高く、エネルギー密度の高い良好なサイクル特性を持つ二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下の通りである。このような本発明によれば、初回充放電での充放電効率が高く、エネルギー密度の高い良好なサイクル特性を持つ二次電池を提供できる。

[1]負極と正極とリチウムイオン導電性の非水電解質とを少なくとも有する非水電解質二次電池の負極に用いる負極材料であって、Si酸化物と少なくとも一種の貴金属とを含有することを特徴とする二次電池用負極材料。

[2]前記Si酸化物を $\text{SiO}_z$ で表したとき、 $0.8 \leq z \leq 2$ であることを特徴とする前記[1]記載の二次電池用負極材料。

[3]負極と正極とリチウムイオン導電性の非水電解質とを少なくとも有する非水電解質二次電池の負極に用いる負極材料であって、リチウム珪酸塩と少なくとも一種の貴金属とを含有することを特徴とする二次電池用負極材料。

[4]前記リチウム珪酸塩を $\text{Li}_x\text{SiO}_y$ で表したとき、 $0 < x$ 、かつ $0 < y \leq 4$ であることを特徴とする前記[3]記載の二次電池用負極材料。

[5]さらにリチウム金属を含有することを特徴とする前記[1]乃至[4]いずれか記載の二次電池用負極材料。

[6]前記貴金属がPd、Ag、Pt、Au、Rh、Ir、Ru、Os及びReからなる群より選ばれた少なくとも1種以上の金属であることを特徴とする前記[1]乃至[5]いずれか記載の二次電池用負極材料。

[7]Siの原子数と貴金属の原子数との比を $a:b$ で表したとき、 $0.01 < b/a$ であることを特徴とする前記[1]乃至[6]いずれか記載の二次電池用負極材料。

[8]一部あるいは全てがアモルファス構造をとることを特徴とする前記[1]乃至[7]い

ずれか記載の二次電池用負極材料。

[9]負極集電体の少なくとも片面に、前記[1]乃至[8]いずれか記載の二次電池用負極材料を含む負極活物質が膜状構造となった活物質層を有することを特徴とする二次電池用負極。

[10]前記活物質層が真空成膜法により形成されていることを特徴とする前記[9]記載の二次電池用負極。

[11]前記真空成膜法が、CVD法、真空蒸着法又はスパッタ法であることを特徴とする前記[10]記載の二次電池用負極。

[12]負極集電体の少なくとも片面に、前記[1]乃至[8]いずれか記載の二次電池用負極材料を含む負極活物質が粒子構造となった活物質層を有することを特徴とする二次電池用負極。

[13]前記負極活物質が機械的処理により形成されていることを特徴とする前記[12]記載の二次電池用負極。

[14]前記負極活物質が真空成膜法により形成されていることを特徴とする前記[12]記載の二次電池用負極。

[15]前記真空成膜法が、CVD法、真空蒸着法又はスパッタ法であることを特徴とする前記[14]記載の二次電池用負極。

[16]前記負極活物質がさらに熱処理を施されていることを特徴とする前記[12]乃至[15]いずれか記載の二次電池用負極。

[17]前記負極集電体の中心線平均粗さ(Ra)が、前記負極集電体の厚みの1/10以上であることを特徴とする前記[9]乃至[16]いずれか記載の二次電池用負極。

[18]前記[9]乃至[17]いずれか記載の二次電池用負極を具備することを特徴とする非水電解液二次電池。

### 発明の効果

[0008] 本発明によれば、初回充放電での充放電効率が高かつ、エネルギー密度の高い良好なサイクル特性を持つ二次電池を提供できる。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の一実施形態である非水電解液二次電池の負極の断面図である。

[図2]本発明における負極活物質の一実施形態の断面図である。

[図3]本発明における負極活物質の一実施形態の断面図である。

[図4]本発明の一実施形態である非水電解液二次電池の負極の断面図である。

## 符号の説明

[0010] 1a・・・活物質層

2a・・・複合体

3a・・・Si酸化物

4a・・・貴金属

5a・・・集電体

## 発明を実施するための最良の形態

[0011] 図1は本発明の一実施形態である非水電解液二次電池の負極の断面図である。このように本発明の二次電池用負極は、集電体5aの少なくとも片面に活物質層1aを有するものである。また、図4に示すように、集電体5aの両面に活物質層1aを有する実施形態とすることもできる。活物質層1aは、充放電の際Liを吸蔵あるいは放出する負極部材であり、本発明の二次電池用負極材料で形成されるものである。

[0012] 本発明の二次電池用負極材料の第1の実施形態は、Si酸化物および貴金属を構成要素として含有する二次電池用負極材料である。Si酸化物は、 $\text{SiO}_z$  ( $0 < z \leq 2$ ) で表されるSiの酸化物である。好ましくは、 $0.8 \leq z \leq 2$ となるSi酸化物である。 $1 \leq z < 2$ であることがより好ましい。貴金属は、Pd、Ag、Pt、Au、Rh、Ir、Ru、Os及びReからなる群より選ばれる少なくとも1種以上の金属であり、合金であってもよい。

[0013] 本発明の二次電池用負極材料の第2の実施形態は、リチウム珪酸塩と貴金属とを構成要素として含有する二次電池用負極材料である。リチウム珪酸塩は、 $x'(\text{Li}_2\text{O}) + y'(\text{SiO}_2)$  で表されるものである。ストイキオメトリーでもノンストイキオメトリーでも良い。好ましくは、 $\text{Li}_x\text{SiO}_y$  で表したとき、 $0 < x$ 、かつ  $0 < y \leq 4$  で表されるものである。貴金属は、前述と同じである。

[0014] 本発明の二次電池用負極材料は、さらにリチウム金属を含有する形態とすることもできる。

[0015] このような二次電池用負極材料によれば、初回充放電効率が高く、エネルギー密

度の高い良好なサイクル特性を持つ二次電池を提供することができる。そのメカニズムは以下のように推定される。本発明の構成の二次電池用負極材料を活物質に用いると、Siを含むため、エネルギー密度が向上する。また、活物質層中に導電パスが形成され、負極の集電性が向上し、放電時にもLiが活物質中から脱離できるため、充放電効率を増加させることができる。さらに、電解液に対する耐食性や耐酸化性が向上し、サイクル後の負極集電性が向上する。

[0016] 本発明の二次電池用負極材料において、Siの原子数と貴金属の原子数との比を $a:b$ で表したとき、 $0.01 < b/a$ であることが好ましい。また、 $b/a \leq 1$ であることが好ましい。 $0.05 \leq b/a \leq 0.50$ であることがより好ましい。

[0017] また、リチウムを含む場合の本発明の二次電池用負極材料において、Liの原子数とSiの原子数との比(Li/Si)は、 $0.1 \sim 8$ であることが好ましい。

[0018] 活物質層1aは膜状構造をとることができ、CVD、蒸着、スパッタ、めっき法等により作ることができる。真空成膜法により形成されることが好ましく、CVD法、真空蒸着法又はスパッタ法により成膜されることが好ましい。例えば、スパッタ法または蒸着法による場合、Si酸化物と貴金属、Si酸化物と貴金属とリチウム金属又はリチウム珪酸塩と貴金属を同時にターゲットとする、あるいは交互にターゲットを切り替える方法により、活物質層1aを作製することができる。CVD法による場合、ソース(原料ガス)を交互に切り替えることにより、活物質層1aを作製することができる。また、めっき法で貴金属を成膜し、その後CVD、蒸着、スパッタ法によりSi酸化物を成膜し、貴金属膜とSi酸化物膜とを積層する方法により活物質層1aを作製することができる。活物質層1aを形成する二次電池用負極材料は、微結晶構造あるいはアモルファス構造をとることができ、アモルファス構造を含むことが望ましい。二次電池用負極材料を構成するための原料は、活物質層1a中に均一に分布していることが望ましい。活物質層1aの厚みは通常 $0.1 \mu m \sim 250 \mu m$ である。好ましくは、 $0.1 \mu m \sim 150 \mu m$ である。また、前記Si酸化物にボロン・リン・砒素・アンチモンのうちいずれかをドーピングし抵抗率を下げてよい。活物質層1a中には、SnやSn酸化物等他のLi吸蔵物質を含んでいてもよく、またTiやFe等他の金属を含んでいても良い。

[0019] また、活物質層1aは、粒子形状を持つ負極活物質を構成要素としてもよい。図2お

よび図3に、活物質層1aを構成する負極活物質粒子である複合体2aの一例の断面図を示す。複合体2aは、Si酸化物3aおよび貴金属4aから形成される混合物または化合物とすることができる。複合体2aは、図2に示すようにSi酸化物3aのマトリックス中に貴金属4aが存在する構造、または貴金属4aのマトリックス中にSi酸化物3aが存在する構造をとることができる。また、複合体2aは、図3に示すようにSi酸化物3a粒子と貴金属4a粒子が凝集した構造をとることができる。また、この複合体は、Si酸化物、貴金属およびリチウム金属から形成される混合物または化合物とすることもでき、リチウム珪酸塩及び貴金属から形成される混合物または化合物とすることもできる。このとき、Si酸化物またはリチウム珪酸塩のマトリックス中に貴金属またはリチウム金属が存在する構造や、貴金属のマトリックス中にSi酸化物またはリチウム珪酸塩またはリチウム金属が存在する構造をとることができる。さらに、Si酸化物粒子と貴金属粒子とリチウム金属粒子が凝集した構造、またはリチウム珪酸塩粒子と金属粒子とが凝集した構造をとることができる。複合体2aを構成する各原料の粒子径は、 $20\text{ }\mu\text{ m}$ 以下が好ましく、 $10\text{ }\mu\text{ m}$ 以下がより好ましく、 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以下がさらに好ましい。複合体2aで構成される活物質層1aを形成する二次電池用負極材料は、微結晶構造あるいはアモルファス構造をとり、アモルファス構造を含むことが望ましい。二次電池用負極材料を構成するための原料は、複合体2a中に均一に分布することが望ましい。活物質層1a中には、SnやSn酸化物等他のLi吸蔵物質を含んでいてもよく、またTiやFe等他の金属を含んでいても良い。

[0020] このような粒子形状を持つ負極活物質となる複合体2aは、Si酸化物3aと貴金属4aを機械的処理を行って形成することが望ましい。例えば、ボールミルやジェットミルによる機械的な粉碎と圧接、あるいは乳鉢を用いた圧接処理や、機械式乾式粒子複合化法により、複合体2aを形成することが望ましい。ガスアトマイズ法により行うことも好ましい。また、混合する際に熱処理を行い、部分的にSi酸化物3aまたは貴金属4aを溶かして融合させることが好ましい。

[0021] または、CVD、蒸着、スパッタ、メッキ法等により複合体2aのバルクを形成した後、粉碎処理または分級を行い、粒子形状の複合体2aを得ることができる。真空成膜法により形成されることが好ましく、CVD法、真空蒸着法又はスパッタ法により成膜され

ることが好ましい。例えば、スパッタ法または蒸着法による場合、Si酸化物と貴金属、Si酸化物と貴金属とリチウム金属又はリチウム珪酸塩と貴金属を同時にターゲットとする、あるいは交互にターゲットを切り替える方法により、複合体2aのバルクを作製することができる。CVD法による場合、ソース(原料ガス)を交互に切り替えることにより、複合体2aのバルクを作製することができる。また、めっき法で貴金属を成膜し、その後CVD、蒸着、スパッタ法によりSi酸化物を成膜し、貴金属膜とSi酸化物膜とを積層する方法により複合体2aのバルクを作製することができる。複合体2aのバルクを得た後、粉碎処理または分級を行い、粒子形状の複合体2aを得ることができる。

[0022] 複合体2aは、バルクもしくは粒子の状態で熱処理を行い、部分的にSi酸化物3aまたは貴金属4aを溶かして融合させることが好ましい。

[0023] 複合体2aを形成する二次電池用負極材料は、微結晶構造あるいはアモルファス構造をとることができ、アモルファス構造を含むことが望ましい。二次電池用負極材料を構成するための原料は、活物質層1a中に均一に分布していることが望ましい。活物質層1aの厚みは通常0.1  $\mu\text{m}$ ～250  $\mu\text{m}$ である。好ましくは、0.1  $\mu\text{m}$ ～150  $\mu\text{m}$ である。また、前記Si酸化物にボロン・リン・砒素・アンチモンのうちいずれかをドーブし抵抗率を下げてもよい。活物質層1a中には、SnやSn酸化物等他のLi吸蔵物質を含んでいてもよく、またTiやFe等他の金属を含んでいても良い。

[0024] 活物質層1aは、上記複合体2aを、カーボンブラック等の導電付与剤、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等のフッ素系と、有機化合物あるいは導電性の結着剤(導電付与剤を含む)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶剤に分散させ、混練したものを銅箔等の集電体5aに塗布したものとすることができる。

[0025] 導電付与剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に制限なく使用できる。たとえば、天然黒鉛(鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など)、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維および金属粉、金属繊維、またはポリフェニレン誘導体、ポリアセチレンなどの導電性材料(導電付与剤)を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。導電付与剤の活物質層への添加量は、負極材料に対して例えば0.01～50質量%程度、好ましくは0.4～10質量%程度である。結着剤としては、ポリアクリル酸、



カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、澱粉、ジアセチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBR、EPDM、スルホン化EPDM、フッ素ゴム、ポリブタジエン、ポリエチレンオキッドを挙げることができる、この中でもポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。これらの1種又は2種以上の組合せを用いることができる。

[0026] 集電体5aは、充放電の際、電流を電池の外部に取り出す、あるいは外部から電池内に電流を取り込む電極である。この集電体5aは導電性の金属であれば特に制限はなく、例えば、アルミニウム、銅、ステンレス、金、タングステン、モリブデン等の単体金属またはそれらの合金が挙げられる。また、この集電体5aの厚みは、強度を保てるような厚みとすることが好ましいことから4〜100  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、エネルギー密度を高める観点から5〜30  $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。また、活物質層1aとの密着性を上げるために、集電体4aの中心線平均粗さ(Ra)は、集電体4aの厚みの1/10以上であることが好ましく、1/5以上であることがさらに好ましい。

[0027] 本発明の二次電池は、上記のような負極を有するものであり、その他、正極、セパレータ、電解液等を併せて容器に収容した形態となるものである。

[0028] 本発明の二次電池における正極は、 $\text{Li}_m\text{MO}_2$  (ただしMは、単一あるいは複数種の金属を表し、少なくとも1つの遷移金属を表す。)である複合酸化物、例えば、 $\text{Li}_m\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_m\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_m\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_m\text{MnO}_3$ 、 $\text{Li}_{m-n}\text{Ni}_n\text{C}_{1-n}\text{O}_2$  などと、カーボンブラック等の導電性物質と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等の結着剤とをN-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶剤に分散させ混練し、この混練物をアルミニウム箔等の基体上に塗布したものをを用いることができる。

[0029] また、本発明の二次電池において用いることのできるセパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムを用いることができる。

[0030] また、本発明の二次電池において用いることのできる容器の形状は、たとえば、有底円筒形、有底角筒形、袋状を用いることができる。上記容器は、例えば、フィルム

材、金属板等から形成することができる。上記金属板から作製された容器(金属缶)は、アルミニウム、鉄、ステンレス、ニッケルなどから形成することができる。上記容器を構成するフィルム材としては、金属フィルム、熱可塑性樹脂などの樹脂製フィルム、金属層と樹脂層を含む複合フィルム(例えば、可撓性を有する金属層の片面または両面を熱可塑性樹脂のような樹脂層で被覆した構成のラミネートフィルム)等を挙げることができる。中でも、ラミネートフィルムは、軽量で、強度が高く、かつ外部からの水分の侵入を防止することができるため、望ましい。上記金属フィルムは、例えば、アルミニウム、鉄、ステンレス、ニッケルなどの板材から形成することができる。上記複合フィルムを構成する樹脂層は、例えば、熱可塑性樹脂から形成することができる。上記熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィンなどが挙げられる。上記樹脂層は、1種類の樹脂もしくは2種類以上の樹脂からそれぞれ形成することができる。上記複合フィルムの金属層は、例えば、アルミニウム、鉄、ステンレス、ニッケルなどから形成することができ、1種類の金属もしくは2種類以上の金属から形成することができる。中でも、電池内部への水の侵入を防げるアルミニウムから形成することが望ましい。上記複合フィルムを用いて作製された容器の封止は、例えば、ヒートシールによりなされる。このため、容器の内面には、熱可塑性樹脂を配することが望ましい。前記熱可塑性樹脂の融点は、100℃以上、更に望ましくは140℃〜250℃の範囲にあるものが好ましい。前記熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィンなどが挙げられる。特に、融点が150℃以上のポリプロピレンを用いるのは、ヒートシール部の封止強度が高くなるため、望ましい。上記フィルム材及び金属板の厚さは、高いエネルギー密度を得るためには、0.5mm以下であることが望ましい。フィルム材及び金属板の厚さが0.5mmを超えると、リチウムイオン二次電池の体積エネルギー密度及び重量エネルギー密度の向上が阻害される恐れがある。また、フィルム材及び金属板の厚さは、0.05mm以上にすることがより好ましい。フィルム材及び金属板の厚さを前記範囲にすることによって、容器の強度を確保することができると共に、リチウムイオン二次電池の体積エネルギー密度及び重量エネルギー密度の向上を図ることが可能になる。これにより、容器の強度を確保しつつ、電池の薄型化・軽量化を実現することができる。

[0031] また、本発明の二次電池は、負極と、乾燥空気又は不活性気体雰囲気において、正極と上記セパレータを介して積層、あるいは積層したものを巻回した後に、上記容器に封入することができる。

[0032] また、電解液としては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジプロピルカーボネート(DPC)等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類； $\gamma$ -ブチロラクトン等の $\gamma$ -ラクトン類；1, 2-ジエトキシエタン(DEE)、エトキシメトキシエタン(EME)等の鎖状エーテル類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類；ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、N-メチルピロリドン、などの非プロトン性有機溶媒を一種又は二種以上を混合して使用し、これらの有機溶媒に溶解するリチウム塩を溶解させたものを用いることができる。リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、イミド類などがあげられる。また、電解液に代えてポリマー電解質を用いてもよい。

## 実施例

[0033] 以下に実施例を示し、本発明を詳細に説明する。

[0034] (実施例1)

図1に示す構成の負極を作製した。

[0035] 活物質層1aを構成するSi酸化物として $\text{SiO}_2$ 、貴金属としてAuを用いた。集電体5aとして厚さ25  $\mu\text{m}$ で中心線平均粗さ(Ra)が2.5  $\mu\text{m}$ の電解銅箔を用いた。蒸着法

にて、SiO<sub>2</sub>及びAuの二つの蒸着源を用いてSiO<sub>2</sub>及びAuを同時に蒸着し、5  $\mu$  mの活物質層1aを形成し、負極とした。Au/Siの原子数比は、0.1となるように調整した。

[0036] 次にその負極を用いてコイン型電池を作製した。正極活物質には、平均粒径10  $\mu$  mのLiCoO<sub>2</sub>の粉末を用い、LiCoO<sub>2</sub>粉末:黒鉛:PVDF=90:6:4の質量比となるよう混合し、溶媒としてN-メチルピロリドンを用いたスラリーを形成した。このスラリーを十分に混練後、厚さ20  $\mu$  mのAl箔に塗布した。これを120℃で1時間乾燥後、ローラプレスにより加圧成型し、正極とした。電解液には、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との3:7の混合溶媒に1mol/lのLiPF<sub>6</sub>を溶解したものを用いた。

[0037] 作製した電池について、充電電流1mA、充電終止電圧4.2Vで充電し、放電電流1mA、放電終止電圧2.7Vで放電させる充放電サイクル試験を実施した。

[0038] (実施例2)

貴金属としてAgを用いた。また、SiとSiO<sub>2</sub>を同時蒸着することによりO/Siの原子数の比が0.8となるように調整した。また、活物質層中のAg/Siの原子数の比が0.1となるように調整を行った。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

[0039] (実施例3)

貴金属としてPdを用いた。また、活物質層中のPd/Siの原子数の比が0.2となるように調整を行った。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

[0040] (実施例4)

貴金属としてPtを用いた。また、SiとSiO<sub>2</sub>を同時蒸着することによりO/Siの原子数の比が1.5となるように調整した。また、活物質層中のPt/Siの原子数の比が0.2となるように調整を行った。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

[0041] (実施例5)

貴金属としてRhを用いた。また、活物質層中のRh/Siの原子数の比が0.25とな

るように調整を行った。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

[0042] (実施例6)

貴金属としてIrを用いた。また、活物質層中のIr/Siの原子数の比が0.1となるように調整を行った。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

[0043] (実施例7)

貴金属としてRuを用いた。また、活物質層中のRu/Siの原子数の比が0.01となるように調整を行った。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

[0044] (実施例8)

貴金属としてOsを用いた。また、活物質層中のOs/Siの原子数の比が0.05となるように調整を行った。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

[0045] (実施例9)

貴金属としてReを用いた。また、活物質層中のRe/Siの原子数の比が0.3となるように調整を行った。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

[0046] (実施例10)

貴金属としてAuとPdを用いた。また、蒸着源としてSiO<sub>2</sub>、Au及びPdを用いて同時蒸着を行い、活物質層中の(Au+Pd)/Siの原子数の比が0.4となるように調整を行った(ただし、AuとPdの原子数比は1:1とした)。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

[0047] (実施例11)

貴金属としてPtとPdを用いた。また、蒸着源としてSiO<sub>2</sub>、Pt及びPdを用いて同時蒸着を行い、活物質層中の(Pt+Pd)/Siの原子数の比が0.5となるように調整を行った(ただし、PtとPdの原子数比は2:1とした)。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

[0048] (実施例12)

貴金属としてAuとRuを用いた。また、蒸着源としてSiO<sub>2</sub>、Au及びRuを用いて同時蒸着を行い、活物質層中の(Au+Ru)/Siの原子数の比が0.75となるように調整を行った(ただし、AuとRuの原子数比は3:1とした)。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

[0049] (実施例13)

活物質層の作製方法として、蒸着法の代わりにスパッタ法を用いた。また、SiとSiO<sub>2</sub>を同時スパッタすることにより、活物質層中のO/Siの原子数の比が1.9となるように調整した。活物質層中のAu/Siの原子数の比は0.7となるように調整を行った。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

[0050] (実施例14)

活物質層の作製方法として、蒸着法の代わりにスパッタ法を用いて、SiO<sub>2</sub>とAuを交互に成膜した。また、活物質層中のAu/Siの原子数の比が1となるように調整を行った。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

[0051] (実施例15)

活物質層の作製方法として、蒸着法を用いてSiO<sub>2</sub>とAuを交互に成膜した。また、活物質層中のAu/Siの原子数の比が1となるように調整を行った。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

[0052] (比較例1)

貴金属を用いずにSiO<sub>2</sub>のみを蒸着して負極作製を行った。これ以外は、実施例1と同様の方法にてコイン型電池を作製した。

[0053] 電池組立前の負極にてX線回折測定を行ったところ、実施例1～15および比較例1の活物質層1aはアモルファス構造をとっていることを確認した。また、上記負極で1時間のアルゴンイオンエッチング後にX線光電子分光で元素組成を測定したところ、実施例1～15および比較例1におけるO/Siの原子数比は0.8～1.9の値をとることを確認した。

[0054] 実施例1～15および比較例1の、比較例1に対する相対的な放電容量エネルギー密度(活物質層単位体積当たり)を表1に示す。また、実施例1～15および比較例1の初回充放電効率および容量維持率を表1に示す。容量維持率は下記式(1)の計

算式にて算出した。

[0055] 式(1):容量維持率(%)＝

$$(100\text{サイクル目における放電容量}) / (5\text{サイクル目における放電容量}) \times 100$$

実施例1～15では、比較例1に対する放電容量エネルギー密度の値は1.7倍以上を示した。また、実施例1～15および比較例1ともに容量維持率は80%以上となり、良好なサイクル特性が得られた。比較例1はサイクル特性が良好であったものの、貴金属を加えていないために初回充放電効率が25%と不十分であった。一方、貴金属を加えることで導電性を改善している実施例1～15では、比較例1と比べて初回充放電効率が59%以上高い値を示した。このように、実施例1～15により、初回充放電効率が高く、エネルギー密度が高くかつサイクル特性の良い電池を提供できることが証明できた。

[0056] [表1]

	貴金属	原子数比		活物質層 作製方法	初回充放電 効率 (%)	比較例1に対する 負極放電容量 エネルギー密度	容量 維持率 (%)
		貴金属/Si	O/Si				
実施例1	Au	0.1	1	蒸着法	87	3.2	80
実施例2	Ag	0.1	0.8	蒸着法	86	3.1	82
実施例3	Pd	0.2	1	蒸着法	88	2.9	81
実施例4	Pt	0.2	1.5	蒸着法	87	2.9	83
実施例5	Rh	0.25	1	蒸着法	87	2.8	84
実施例6	Ir	0.1	1	蒸着法	85	3.1	81
実施例7	Ru	0.01	1	蒸着法	84	3.3	82
実施例8	Os	0.05	1	蒸着法	85	3.2	83
実施例9	Re	0.3	1	蒸着法	87	2.7	82
実施例10	Au+Pd	0.4	1	蒸着法	86	2.5	80
実施例11	Pt+Pd	0.5	1	蒸着法	87	2.3	82
実施例12	Au+Ru	0.75	1	蒸着法	87	2.0	81
実施例13	Au	0.7	1.9	スパッタ法	86	2.0	83
実施例14	Au	1	1	スパッタ法	85	1.7	83
実施例15	Au	1	1	蒸着法	87	1.7	84
比較例1	—		1	蒸着法	25	1.0	80

[0057] (実施例16)

Si酸化物として、平均粒径5  $\mu$  mの非晶質SiO<sub>2</sub>粒子を用い、貴金属として、平均粒径1  $\mu$  mのAu粒子を用い、また、平均粒径1mmのリチウム金属を用いた。非晶質SiO<sub>2</sub>粒子、Au粒子、リチウム金属粒子をLiとSiとAuの原子数の比が20:10:1となるように配合し、その後このようにして調整した粉末を遊星型ボールミル装置で12時間機

械的な圧接を繰り返した。ボールミル容器および直径10mmのボールはジルコニア製で、粉末調製およびボールミルはAr雰囲気で行った。さらに、Ar雰囲気中で110°C、1時間の熱処理を施し、平均粒径5  $\mu$  mの負極活物質粒子を形成した。負極活物質粒子:PVDF=90:10の質量比となるように、PVDFのN-メチルピロリドン溶液と負極活物質粒子とを混練し、得られたスラリーを厚さ20  $\mu$  mで表面粗さが5  $\mu$  mの電解銅箔に塗布した。これを120°Cで1時間乾燥後、ローラープレスにより電極塗布部における体積充填率が60%となるまで加圧成型し、スリットした後負極とした。

[0058] 次にその負極を用いて角型ラミネート電池を作製した。正極活物質には、平均粒径10  $\mu$  mの $\text{LiCoO}_2$ の粉末を用い、 $\text{LiCoO}_2$ 粉末:黒鉛:PVDF=90:6:4の質量比となるよう混合し、溶媒としてN-メチルピロリドンを用いたスラリーを形成した。このスラリーを十分に混練後、厚さ20  $\mu$  mのAl箔に塗布した。これを120°Cで1時間乾燥後、ローラープレスにより加圧成型し、スリットした後、正極とした。電解液には、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との3:7の混合溶媒に1mol/lの $\text{LiPF}_6$ を溶解したものをを用いた。

[0059] 作製した電池について、充電電流0.9A、充電終止電圧4.2Vで充電し、放電電流0.9A、放電終止電圧2.7Vで放電させる充放電サイクル試験を実施した。

[0060] (実施例17)

貴金属として平均粒径1  $\mu$  mのAg粒子を用いた。これ以外は、実施例16と同様の方法にて角型ラミネート電池を作製した。

[0061] (実施例18)

貴金属として平均粒径1  $\mu$  mのPt粒子を用いた。また、非晶質SiO<sub>2</sub>粒子とリチウム金属粒子の代わりに、平均粒径10  $\mu$  mの $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 粒子を用いた。 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 粒子中のSiと、Pt粒子の原子数の比が10:1となるように配合し、実施例16と同様の圧接及び熱処理を行い、平均粒径10  $\mu$  mの負極活物質粒子を得た。これ以外は、実施例16と同様の方法にて角型ラミネート電池を作製した。

[0062] (実施例19)

蒸着法にて、SiO<sub>2</sub>及びPdの二つの蒸着源を用いて、SiとPdの原子数の比が10:1となるようにSiO<sub>2</sub>及びPdを同時に蒸着し、活物質のバルクを形成した後、粉碎および



分級を行った。得られた粒子と、平均粒径1mmのLi金属とを、LiとSiとPdの原子数の比が20:10:1となるように配合し、実施例16と同様の圧接及び熱処理を行い、平均粒径1  $\mu$  mの負極活物質粒子を形成した。これ以外は、実施例16と同様の方法にて角型ラミネート電池を作製した。

[0063] (実施例20)

貴金属として平均粒径1  $\mu$  mのPt粒子を用いた。また、非晶質SiO<sub>4</sub>粒子とリチウム金属粒子の代わりに、リチウム珪酸塩として平均粒径10  $\mu$  mのLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>粒子を用いた。Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>粒子中のSiと、Pt粒子の原子数の比が10:1となるように配合し、実施例16と同様の圧接及び熱処理を行い、平均粒径10  $\mu$  mの負極活物質粒子を得た。これ以外は、実施例16と同様の方法にて角型ラミネート電池を作製した。

[0064] (実施例21)

貴金属として平均粒径1  $\mu$  mのPd粒子を用いた。また、リチウム金属粒子の代わりに、リチウム珪酸塩として平均粒径10  $\mu$  mのLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>粒子を用いた。活物質粒子中のLiとSiとPdの原子数の比が8:3:1となるように配合し、実施例16と同様の圧接及び熱処理を行い、平均粒径10  $\mu$  mの負極活物質粒子を得た。これ以外は、実施例16と同様の方法にて角型ラミネート電池を作製した。

[0065] (実施例22)

貴金属として平均粒径1  $\mu$  mのPd粒子を用いた。また、リチウム金属粒子の代わりに、リチウム珪酸塩として平均粒径10  $\mu$  mのLi<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>粒子を用いた。活物質粒子中のLiとSiとPdの原子数の比が2:3:1となるように配合し、実施例16と同様の圧接及び熱処理を行い、平均粒径10  $\mu$  mの負極活物質粒子を得た。これ以外は、実施例16と同様の方法にて角型ラミネート電池を作製した。

[0066] (実施例23)

リチウム珪酸塩としてLi<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>を用いた。貴金属としてRhを用いた。蒸着法にて、Rh、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、及びLiの3つの蒸着源を用いて、LiとSiとRhの原子数の比が10:5:1となるようにRh、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、及びLiを集電体上に同時蒸着し、負極を得た。集電体5aとして厚さ25  $\mu$  mで中心線平均粗さ(Ra)が25  $\mu$  mの電解銅箔を用いた。これ以外は、実施例16と同様の方法にて角形ラミネート電池を作製した。

## [0067] (比較例2)

貴金属4aを用いずに電極作製を行った。これ以外は、実施例16と同様の方法にて角型電池を作製した。

[0068] 実施例16～23および比較例2の、比較例2に対する相対的な放電容量エネルギー密度(活物質層単位体積当たり)を表2に示す。また、実施例16～23および比較例2の初回充放電効率および容量維持率を表2に示す。容量維持率は前記(1)式を用いて算出した。

[0069] 実施例16～23では、比較例2に対する放電容量エネルギー密度の値が2.1倍以上を示した。また、実施例16～23および比較例2ともに容量維持率は80%以上となり、良好なサイクル特性が得られた。比較例2はサイクル特性が良好であったものの、貴金属を加えていないために初回充放電効率が25%と不十分であった。一方、貴金属を加えることで導電性を改善している実施例16～23では、初回充放電効率が59%以上高い値を示した。このように、実施例16～23により、初回充放電効率が高く、エネルギー密度が高くかつサイクル特性の良い電池を提供できることが証明できた。

## [0070] [表2]

	貴金属	初回充放電 効率 (%)	比較例2に対する 負極放電容量 エネルギー密度	容量 維持率 (%)
実施例16	Au	86	2.4	81
実施例17	Ag	85	2.4	80
実施例18	Pt	84	2.3	82
実施例19	Pd	86	2.4	81
実施例20	Pt	86	2.1	80
実施例21	Pd	87	2.6	81
実施例22	Pd	86	2.7	82
実施例23	Rh	84	2.2	81
比較例2	—	25	1.0	80

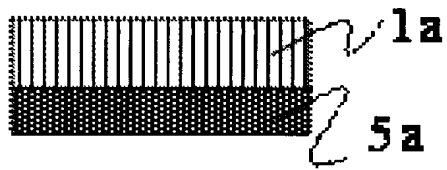
## 請求の範囲

- [1] 負極と正極とリチウムイオン導電性の非水電解質とを少なくとも有する非水電解質二次電池の負極に用いる負極材料であって、Si酸化物と少なくとも一種の貴金属とを含有することを特徴とする二次電池用負極材料。
- [2] 前記Si酸化物を $\text{SiO}_z$ で表したとき、 $0.8 \leq z \leq 2$ であることを特徴とする請求項1記載の二次電池用負極材料。
- [3] 負極と正極とリチウムイオン導電性の非水電解質とを少なくとも有する非水電解質二次電池の負極に用いる負極材料であって、リチウム珪酸塩と少なくとも一種の貴金属とを含有することを特徴とする二次電池用負極材料。
- [4] 前記リチウム珪酸塩を $\text{Li}_x\text{SiO}_y$ で表したとき、 $0 < x$ 、かつ $0 < y \leq 4$ であることを特徴とする請求項3記載の二次電池用負極材料。
- [5] さらにリチウム金属を含有することを特徴とする請求項1乃至4いずれか記載の二次電池用負極材料。
- [6] 前記貴金属がPd、Ag、Pt、Au、Rh、Ir、Ru、Os及びReからなる群より選ばれる少なくとも1種以上の金属であることを特徴とする請求項1乃至5いずれか記載二次電池用負極材料。
- [7] Siの原子数と貴金属の原子数との比を $a:b$ で表したとき、 $0.01 < b/a$ であることを特徴とする請求項1乃至6いずれか記載の二次電池用負極材料。
- [8] 一部あるいは全てがアモルファス構造をとることを特徴とする請求項1乃至7いずれか記載の二次電池用負極材料。
- [9] 負極集電体の少なくとも片面に、請求項1乃至8いずれか記載の二次電池用負極材料を含む負極活物質が膜状構造となった活物質層を有することを特徴とする二次電池用負極。
- [10] 前記活物質層が真空成膜法により形成されていることを特徴とする請求項9記載の二次電池用負極。
- [11] 前記真空成膜法が、CVD法、真空蒸着法又はスパッタ法であることを特徴とする請求項10記載の二次電池用負極。
- [12] 負極集電体の少なくとも片面に、請求項1乃至8いずれか記載の二次電池用負極

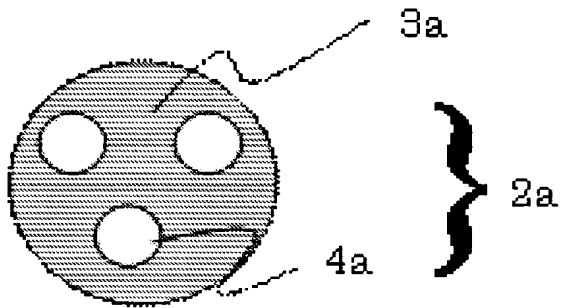
材料を含む負極活物質が粒子構造となった活物質層を有することを特徴とする二次電池用負極。

- [13] 前記負極活物質が機械的処理により形成されていることを特徴とする請求項12記載の二次電池用負極。
- [14] 前記負極活物質が真空成膜法により形成されていることを特徴とする請求項12記載の二次電池用負極。
- [15] 前記真空成膜法が、CVD法、真空蒸着法又はスパッタ法であることを特徴とする請求項14記載の二次電池用負極。
- [16] 前記負極活物質がさらに熱処理を施されていることを特徴とする請求項12乃至15いずれか記載の二次電池用負極。
- [17] 前記負極集電体の中心線平均粗さ(Ra)が、前記負極集電体の厚みの1/10以上であることを特徴とする請求項9乃至16いずれか記載の二次電池用負極。
- [18] 請求項9乃至17いずれか記載の二次電池用負極を具備することを特徴とする非水電解液二次電池。

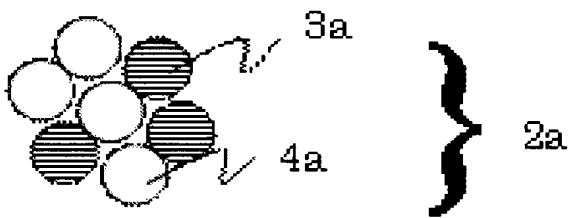
[図1]



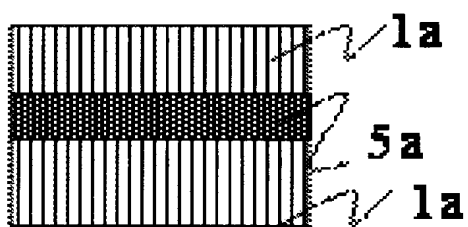
[図2]



[図3]



[図4]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019336

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/48, 4/58, 4/02, 10/40, 4/64, C23C24/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/48, 4/58, 4/02, 10/40, 4/64, C23C24/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-245771 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 September, 1997 (19.09.97),	1-9, 12, 13, 16, 18
Y	Claims 1 to 10; Par. Nos. [0006], [0019] (Family: none)	10, 11, 14, 15, 17
X	JP 9-283180 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 October, 1997 (31.10.97),	1, 2, 6-9, 12, 13, 16, 18
Y	Par. Nos. [0020], [0021] (Family: none)	10, 11, 14, 15, 17
X	JP 8-264178 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 11 October, 1996 (11.10.96),	1, 2, 6-9, 12, 13, 16, 18
Y	Claims 1 to 4; Par. No. [0017] (Family: none)	10, 11, 14, 15, 17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 March, 2005 (09.03.05)

Date of mailing of the international search report  
29 March, 2005 (29.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019336

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-260637 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 13 September, 2002 (13.09.02), Claims 1 to 63; Par. Nos. [0014] to [0017], [0021], [0022] & WO 2002/21616 A1 & EP 1335438 A1 & US 2004/43294 A1	10,11,14,15, 17
Y	JP 2003-17040 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 17 January, 2003 (17.01.03), Claims 1 to 16; Par. No. [0015]; examples (Family: none)	10,11,14,15, 17
P,X	JP 2004-273443 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 30 September, 2004 (30.09.04), Claims 1 to 12; Par. Nos. [0022], [0056] (Family: none)	1,2,6-9,12, 13,16,18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>7</sup> H01M 4/48, 4/58, 4/02, 10/40, 4/64, C23C 24/08		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>7</sup> H01M 4/48, 4/58, 4/02, 10/40, 4/64, C23C 24/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-245771 A, (富士写真フイルム株式会社), 1997. 09. 19	1-9, 12, 13,
Y	請求項 1-10, 段落 0006, 0019 (ファミリーなし)	16, 18 10, 11, 14, 15, 17
X	JP 9-283180 A, (富士写真フイルム株式会社), 1997. 10. 31	1, 2, 6-9, 12,
Y	段落 0020, 0021 など (ファミリーなし)	13, 16, 18 10, 11, 14, 15, 17
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 09. 03. 2005		国際調査報告の発送日 29. 3. 2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 植 前 充 司 電話番号 03-3581-1101 内線 3477



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X  Y	JP 8-264178 A, (富士写真フイルム株式会社), 1996. 10. 11 請求項 1-4, 段落 0017 など (ファミリーなし)	1, 2, 6-9, 12, 13, 16, 18 10, 11, 14, 15, 17
Y	JP 2002-260637 A, (三洋電機株式会社), 2002. 09. 13 請求項 1-63, 段落 0014-0017, 0021, 0022 & WO 2002/21616 A1 & EP 1335438 A1 & US 2004/43294 A1	10, 11, 14, 15, 17
Y	JP 2003-17040 A, (三洋電機株式会社), 2003. 01. 17 請求項 1-16, 段落 0015, 実施例など (ファミリーなし)	10, 11, 14, 15, 17
P, X	JP 2004-273443 A, (三菱化学株式会社), 2004. 09. 30 請求項 1-12, 段落 0022, 0056 (ファミリーなし)	1, 2, 6-9, 12, 13, 16, 18